

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1199–1201

Acide (Amino-3 dioxo-2,5 pyrrolidiny1-1)-2 Ethanesulfonique Monohydrate

PAR N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 5, Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET NGUYEN TRI XUONG ET P. REYNAUD

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 5, Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 3 octobre 1988, accepté le 12 janvier 1989)

Abstract. $C_6H_{10}N_2O_5S.H_2O$, $M_r = 240.2$, hexagonal, $P6_1$ (or $P6_5$), $a = 11.113$ (3), $c = 14.293$ (2) Å, $V = 1529$ (1) Å³, $Z = 6$, $D_x = 1.566$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.32$ mm⁻¹, $F(000) = 756$, $T = 295$ (1) K, $R = 0.031$ for 1080 independent reflections. The zwitterionic molecule has a *trans* configuration around the $-CH_2-CH_2-$ bond. The S–C–N chain is planar, but the pyrrolidine ring shows significant deviations from planarity. Their least-squares planes make an angle of 87.9 (2)°. All the bond distances and angles are normal. In the pyrrolidinedione group, a delocalized orbital spreads out along the O–C–N–C–O chain. The molecules are linked together by N–H...O and O–H...O hydrogen bonds. They form channels along the sixfold screw axes.

Introduction. Le produit étudié est issu de l'action de l'anhydride acétylaspartique sur la taurine en milieu tamponné faiblement basique ($8,5 \leq \text{pH} \leq 9$). Le passage de la solution ainsi obtenue sur une résine amberlite IRN 77 a permis d'isoler une très faible quantité d'une substance qui a d'abord été considérée comme étant l' α -aspartyltaurine $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$. L'étude cristallographique de ce composé a été entreprise dans le but d'expliquer certaines particularités du spectre de RMN de ¹³C. L'évaporation lente d'une solution aqueuse préparée à chaud a fourni de fines aiguilles qui constituent le produit soumis à l'analyse structurale.

Partie expérimentale. Cristal parallélépipédique: $0,24 \times 0,24 \times 0,30$ mm. Dimensions de la maille déterminées avec 25 réflexions telles que $6,02 \leq \theta \leq 17,33^\circ$. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. $0,039 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,661$ Å⁻¹; $1 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 12$ et $0 \leq l \leq 18$. Réflexions de contrôle de l'intensité: 404, 135 et 421. $\sigma(I)/I$ moyen (contrôle): 0,0038. Variation non significative de I au cours des mesures. 1271 réflexions indépendantes mesurées. 191 réflexions inobservées [$I < 3\sigma(I)$]. Méthodes directes, programme

*MULTAN*11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Affinement sur F , programme à matrice complète. H liés à N(14) et à O(15): série de Fourier des ($F_o - F_c$). Autres H: positions calculées. Paramètres affinés: coordonnées de tous les atomes à l'exception de celles de H'(15) et β_{ij} de S, O, N et C. La série de Fourier des ΔF montre la présence de trois pics, de poids peu différents, qui sont tous des positions possibles pour H'(15). Dans une approximation très grossière, on peut passer de l'un à l'autre en faisant tourner la molécule d'eau autour de la liaison O(15)–H(15). Deux d'entre eux sont compatibles avec la liaison hydrogène O(15)–H'(15)...O(11^{iv}) et donne pour celle-ci des angles pratiquement identiques. Le pic finalement attribué à H'(15) est le plus important des deux derniers. La molécule d'eau semble donc présenter un certain désordre qui explique que les coordonnées de H'(15) ne se sont jamais stabilisées au cours des affinements et qu'elles aient dû être fixées. Coefficient de correction d'extinction secondaire isotrope: $g = 1,3$ (2) $\times 10^{-6}$. $wR = 0,041$, $S = 1,506$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,40$, $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,27$ (5) e Å⁻³. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Programmes de calcul du système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982). Angles de torsion: programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964). Angles des plans moyens: programme *BP7C* (Ito & Sugawara, 1983). Figs. 1 et 2: programme *ORTEPII* (Johnson, 1976). Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs de température isotropes équivalents sont rapportés dans le Tableau 1, les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2.*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des distances C–H, N–H et O–H, des distances intermoléculaires, des distances des atomes aux plans moyens et des angles de torsion ont été déposées aux archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51822: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}accos\alpha).$$

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
S(1)	0,41703 (8)	0,14414 (7)	½*	2,08 (1)
C(2)	0,3485 (3)	0,2248 (3)	0,4277 (2)	2,15 (6)
C(3)	0,4525 (3)	0,3122 (3)	0,3525 (2)	2,20 (6)
N(4)	0,3996 (2)	0,3790 (2)	0,2920 (2)	1,80 (5)
C(5)	0,3361 (3)	0,3257 (3)	0,2075 (2)	1,86 (6)
C(6)	0,2910 (3)	0,4238 (3)	0,1668 (3)	2,05 (5)
C(7)	0,3560 (3)	0,5497 (3)	0,2309 (3)	2,32 (6)
C(8)	0,4148 (3)	0,5079 (3)	0,3115 (2)	2,01 (6)
O(9)	0,4684 (2)	0,5729 (2)	0,3816 (2)	3,06 (6)
O(10)	0,5409 (2)	0,2552 (2)	0,5435 (2)	2,77 (5)
O(11)	0,3096 (3)	0,0609 (3)	0,5672 (2)	4,33 (7)
O(12)	0,4505 (3)	0,0614 (2)	0,4385 (2)	3,95 (6)
O(13)	0,3192 (2)	0,2202 (2)	0,1727 (2)	2,98 (5)
N(14)	0,3384 (3)	0,4581 (2)	0,0687 (2)	2,41 (5)
O(15)	0,2030 (3)	0,2722 (4)	-0,0719 (2)	5,25 (9)

* Coordonnée fixée arbitrairement.

égal à $-178,5 (2)^\circ$. O(11) est à $0,038 (3) \text{ \AA}$ du plan moyen P(I) de la chaîne S(1)—C(2)—C(3)—N(4), tandis que O(10) et O(12) en sont distants respectivement de $1,213 (2)$ et $1,182 (3) \text{ \AA}$.

Le cycle pyrrolidine n'est qu'approximativement plan. Les distances des atomes qui le constituent à son plan moyen P(II) atteignent $0,053 (3) \text{ \AA}$ et les angles de torsion endocycliques ont pour valeurs extrêmes $-8,4 (3)$ et $8,4 (3)^\circ$. O(9) et O(13) sont très proches de P(II); le premier en est distant de $0,061 (3) \text{ \AA}$ et le second de $0,144 (3) \text{ \AA}$. L'angle dièdre P(I)P(II) mesure $87,9 (2)^\circ$.

La molécule étudiée est sous la forme zwitterion, car le proton de $-\text{SO}_3\text{H}$ est transféré à l'atome d'azote N(14) du groupement amine lié à C(6). Les longueurs des trois liaisons S—O sont pratiquement égales [de $1,449 (3)$ à $1,451 (3) \text{ \AA}$]. Leurs homologues ont pour longueurs extrêmes $1,440 (2)$ et $1,443 (2) \text{ \AA}$ dans le méthanesulfonate d'ammonium (Wei, 1986), $1,429 (5)$ et $1,456 (4) \text{ \AA}$ dans le méthanesulfonate de calcium

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

Les valeurs signalées par une astérisque correspondent aux liaisons hydrogène.

S(1)—C(2)	1,770 (4)	C(6)—C(7)	1,519 (5)
S(1)—O(10)	1,451 (2)	C(6)—N(14)	1,480 (5)
S(1)—O(11)	1,449 (3)	C(7)—C(8)	1,508 (5)
S(1)—O(12)	1,449 (3)	C(8)—O(9)	1,204 (4)
C(2)—C(3)	1,521 (4)	N(14)...O(10 ^a)	2,794 (3)*
C(3)—N(4)	1,442 (5)	N(14)...O(12 ^b)	2,720 (4)*
N(4)—C(5)	1,375 (4)	N(14)...O(15)	2,731 (4)*
N(4)—C(8)	1,384 (4)	O(15)...O(11 ^{iv})	2,816 (5)*
C(5)—C(6)	1,524 (5)	O(15)...O(11 ^{vi})	2,839 (4)*
C(5)—O(13)	1,199 (4)		
C(2)—S(1)—O(10)	106,6 (2)	C(6)—C(5)—O(13)	126,4 (3)
C(2)—S(1)—O(11)	106,5 (2)	C(5)—C(6)—C(7)	104,7 (3)
C(2)—S(1)—O(12)	106,2 (2)	C(5)—C(6)—N(14)	110,1 (3)
O(10)—S(1)—O(11)	112,8 (2)	C(7)—C(6)—N(14)	113,0 (2)
O(10)—S(1)—O(12)	111,4 (2)	C(6)—C(7)—C(8)	104,9 (3)
O(11)—S(1)—O(12)	112,9 (2)	N(4)—C(8)—C(7)	108,5 (3)
S(1)—C(2)—C(3)	110,8 (3)	N(4)—C(8)—O(9)	123,8 (3)
C(2)—C(3)—N(4)	112,2 (3)	C(7)—C(8)—O(9)	127,8 (3)
C(3)—N(4)—C(5)	123,9 (3)	N(14)—H(14)...O(10 ^a)	134 (3)*
C(3)—N(4)—C(8)	122,8 (3)	N(14)—H''(14)...O(12 ^b)	155 (4)*
C(5)—N(4)—C(8)	113,2 (3)	N(14)—H'(14)...O(15)	150 (4)*
N(4)—C(5)—C(6)	108,0 (3)	O(15)—H(15)...O(11 ⁱⁱⁱ)	153 (4)*
N(4)—C(5)—O(13)	125,6 (3)	O(15)—H'(15)...O(11 ^{iv})	138*

Code de symétrie: (i) $1-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (ii) $1-x+y, 1-x, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $x-y, x, -\frac{2}{3}+z$; (iv) $-y, x-y, -\frac{2}{3}+z$; (v) $1-y, x-y, \frac{1}{2}+z$; (vi) $-x+y, -x, \frac{2}{3}+z$; (vii) $1-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; (viii) $y, -x+y, \frac{2}{3}+z$.

Discussion. La chaîne S(1)—C(2)—C(3)—N(4) est plane et les groupements sulfonate et pyrrolidinedione occupent des positions *trans* par rapport à la liaison C(2)—C(3). En effet, l'angle de torsion autour de celle-ci vaut $179,8 (2)^\circ$. Il en est de même pour les atomes O(11) et C(3) par rapport à la liaison S(1)—C(2) puisque l'angle de torsion correspondant est

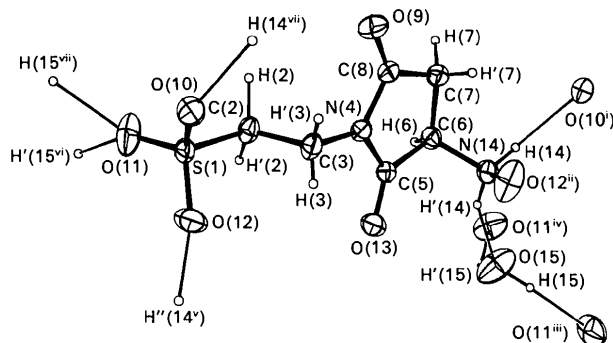


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule d'acide (amino-3 dioxo-2,5 pyrrolidinyl)-2 éthanesulfonique et de la molécule d'eau, représentation des liaisons hydrogène auxquelles elles participent et numéros attribués à leurs atomes.

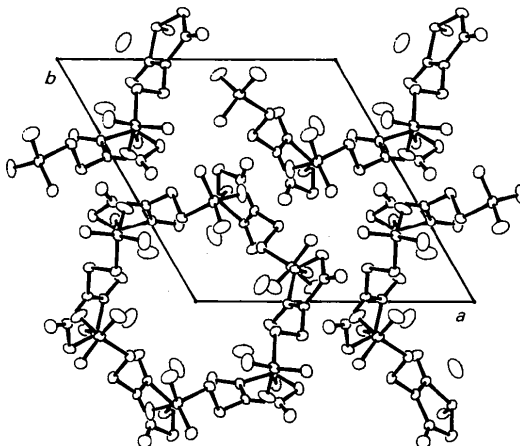


Fig. 2. Dessin de la structure vue selon [001].

(Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977), 1,451 (3) et 1,460 (4) Å dans la glycyllaurine (Garrigou-Lagrange, Jensen & Cotrait, 1977). La liaison S—C [1,770 (4) Å] est aussi comparable aux liaisons S—C rencontrées dans les trois composés cités. Celles-ci sont comprises entre 1,748 (6) et 1,781 (4) Å. N(4)—C(5) [1,375 (4) Å] et N(4)—C(8) [1,384 (4) Å] expriment la conjugaison du doublet non partagé de N(4) avec les électrons π de C(8)—O(9) et de C(5)—O(13). La longueur de C(6)—N(14) [1,480 (5) Å], relativement grande par rapport à celle de C(3)—N(4) [1,442 (5) Å], paraît en relation avec la charge positive portée par le groupement —NH₃. La longueur moyenne calculée par Allen, Kennard, Watson, Brammer, Orpen & Taylor (1987) pour ce type de liaison est de 1,488 (13) Å. Les deux distances C—O et les différentes distances C—C peuvent être considérées comme normales.

Trois liaisons hydrogène N—H...O et deux liaisons O—H...O participent à la cohésion de la structure. Les premières sont réalisées par N(14), les secondes par O(15). Ces liaisons ont été représentées sur la Fig. 1. Leurs longueurs et leurs angles sont indiqués dans le Tableau 2. La Fig. 2 montre une vue suivant [001] de la structure.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1201–1205

Structure of 6-Chloro-4,4,5,7-tetramethyldihydrocoumarin

BY ANDRZEJ KATRUSIAK

Department of Crystal Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, ul. Grunwaldzka 6, 60–780 Poznań, Poland

(Received 4 August 1988; accepted 5 January 1989)

Abstract. C₁₃H₁₅ClO₂, $M_r = 238.71$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 18.818$ (1), $b = 8.6481$ (9), $c = 28.450$ (3) Å, $\beta = 93.181$ (8)°, $V = 4622.8$ (2) Å³, $Z = 16$, $D_x = 1.37$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 2.51$ cm⁻¹, $F(000) = 2016$, $T = 292$ K. The final $R = 0.048$ for 4285 observed reflections. The conformation of the lactone ring in the four independent molecules is intermediate between half-chair and sofa and very similar to the conformation observed in 4,4,5,7,8-pentamethyldihydrocoumarin and in 6-amino-4,4,5,7,8-pentamethyldihydrocoumarin. In both those compounds and in the four independent molecules of the title compound similar large distortions of valency angles occur in the phenyl rings, presumably to accommodate the overmethylation. Two of the four independent molecules show partial disorder in the conformations adopted by the lactone rings. A non-

Références

- ALLEN, F. H., KENNARD, O., WATSON, D. G., BRAMMER, L., ORPEN, A. G. & TAYLOR, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–S19.
- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1478–1481.
- GARRIGOU-LAGRANGE, C., JENSEN, H. & COTRAIT, M. (1977). *J. Mol. Struct.* **36**, 275–287.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome (IV), pp. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *BP7C. Best-Plane Program*, 3^e version. Institut de Recherches en Physique et en Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN*11/82. *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- WEI, C. H. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1839–1842.

crystallographic pseudo-symmetry centre links molecule (a) with (b), and (c) with (d).

Introduction. The determination of the crystal structure of 6-chloro-4,4,5,7-tetramethyldihydrocoumarin [hereinafter referred to as (I)] continues the studies of the coumarin derivatives on the aspects of their conformation and of the influence of substituents and intermolecular interactions on minor conformational changes. Milstien & Cohen (1972) used this group of compounds for their studies on stereopopulation control and its role in enzyme-catalysed reactions. The rate of enhancement in such reactions often exceeds 10¹⁰ or even 10¹⁸. The restriction on conformational freedom – resulting from the interactions of the substrate with the enzyme – is one of the numerous factors which make such rate enhancement possible. The coumarin deriva-